

Über die Oxydation von Methan zu Formaldehyd

VON DER

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN
HOCHSCHULE IN ZÜRICH

ZUR ERLÄNGUNG

DER WÜRDE EINES DOKTORS
DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

GENEHMIGTE

PROMOTIONSARBEIT

VON

EDGAR EMIL MÜLLER

dipl. Ingenieur-Chemiker
von Thun (Bern)

Referent: Herr Prof. Dr. A. Guyer
Korreferent: Herr Prof. Dr. H. E. Fierz-David



ZÜRICH 1948

Dissertationsdruckerei Leemann AG.

III. Zusammenfassung

1. Die Gleichgewichtsbedingungen der Methanoxydation zu Formaldehyd und der Weiteroxydation von Formaldehyd wurden unter Benützung der neuesten thermodynamischen Daten berechnet und aus den gefundenen freien Reaktionsenergien, resp. Gleichgewichtskonstanten, verbunden mit den entsprechenden Aktivierungsenergien ersehen, daß unter allen Reaktionsbedingungen die Weiteroxydation zu Formaldehyd um ein Vielfaches leichter vor sich gehen kann als die Oxydation von Methan zu Formaldehyd.

2. Durch diese berechneten Daten konnte die in der Literatur mehrfach beschriebene Tatsache bewiesen werden, daß Formaldehyd nur dann als Zwischenprodukt gewonnen werden kann, wenn das Reaktionsgas mit Hilfe eines Katalysators oder Oxydationsmittels bei tiefstmöglicher Temperatur oxydiert und so schnell wie möglich aus der Reaktionszone entfernt wird.

3. Methanoxydationsversuche unter Stickoxydzusatz in einem mit Tonscherben gefüllten Reaktionsrohr ergaben ein gutes Bild vom Einfluß der Reaktionstemperatur, der Strömungsgeschwindigkeit und des Katalysatorvolumens auf den Reaktionsverlauf.

Ein Versuch zur Oxydation von Formaldehyd bewies die leichte Oxydierbarkeit dieses Körpers und bestätigte im Zusammenhang mit Methanoxydationsversuchen die den thermodynamischen Berechnungen zugrunde gelegte Annahme der Methanoxydation über Formaldehyd als Zwischenstufe.

4. Es wurden verschiedene in der Patentliteratur beschriebene Katalysatoren geprüft, wobei die in den Patentschriften angegebenen Resultate jedoch nicht bestätigt werden konnten.

5. Man untersuchte die Oxydation eines Methan-Luft-Gemisches beim Durchblasen durch eine auf Reaktionstemperatur erhitzte Salzschnmelze. Natriumnitrat mit Zusätzen verschiedener Schwermetallnitrate wurde auf seine Eignung als Reaktions-

schmelze geprüft und gefunden, daß die oxydationsfördernde Wirkung dieser Salzschnelzen zur Hauptsache auf den Eigenschaften des Natriumnitrates beruht.

6. Natriumnitrat als Reaktionsschnelze wurde genauer untersucht und die Abhängigkeit der Methanoxydation von der Reaktionstemperatur, Reaktionszeit, Gasverteilung, Gaszusammensetzung und der Zersetzung der Salzschnelze geprüft.

7. Auf Grund der Versuchsergebnisse wurde der wahrscheinliche Reaktionsverlauf der Methanoxydation in einer Nitrat-schnelze besprochen, wobei als Hauptmerkmal der den Kettenstart der Methanoxydation begünstigende Einfluß von atomarem Sauerstoff und nitrosen Gasen, welche beide aus der Salzschnelze stammen, festgestellt wurde. Bei Anwendung von großen Konzentrationen an atomarem Sauerstoff kann die Methanoxydation so begünstigt werden, daß bei genügend kleinen Reaktionszeiten Formaldehyd, trotz seiner leichten Oxydierbarkeit, mit relativ guten Ausbeuten gewonnen werden kann.